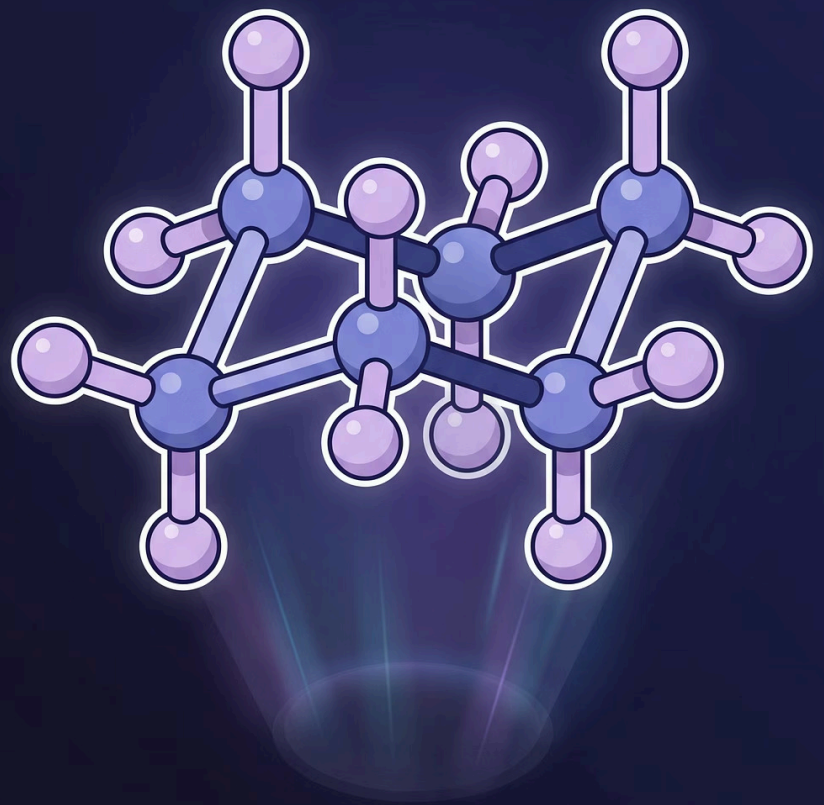


Mikro Kozmostaki Geometrik Nizam

Aksiyel, Ekvatoryal Bağlar ve Halka Çevrilmesindeki Hikmet

Ders Sunumu — *Teradigma*

Baeyer'in Yanılgısı: Düzlemsel Hayal

1885'te Adolf von Baeyer şunu varsaydı: Halkalı karbon zincirleri (sikloalkanlar) düzlemsel, yani yassıdır.

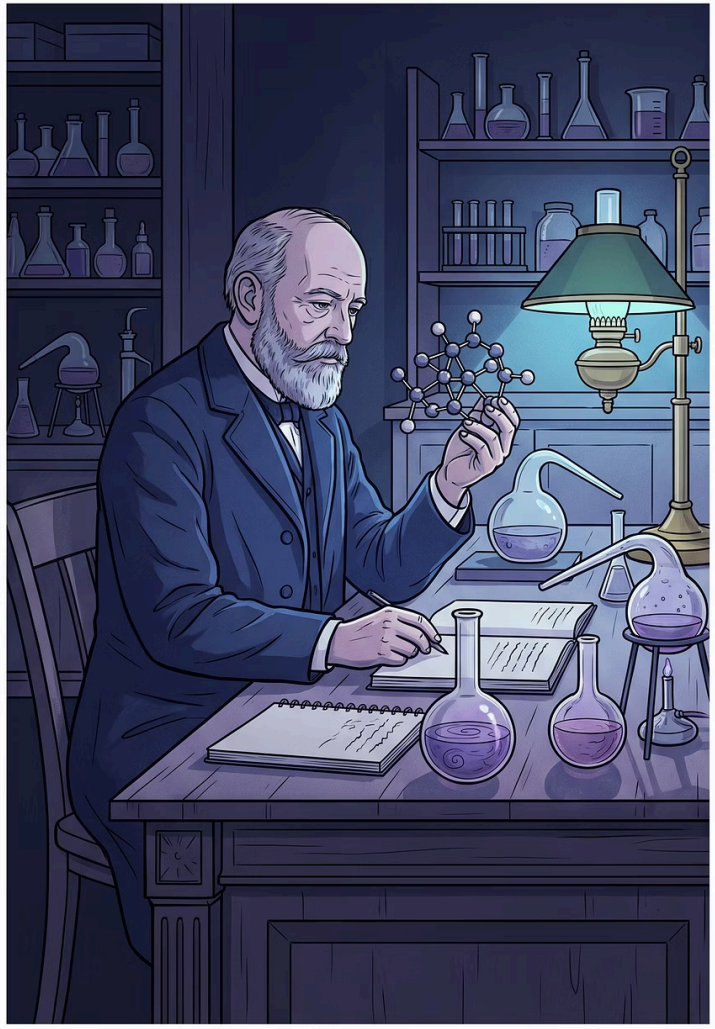
Açı Çelişkisi

Düzgün altıgenin iç açısı 120 derecedir; karbonun ideal açısı ise 109,5 derecedir. Baeyer'e göre sikloheksan bu 10,5 derecelik sapmayı "gergin" ve kararsız kılmalıydı.

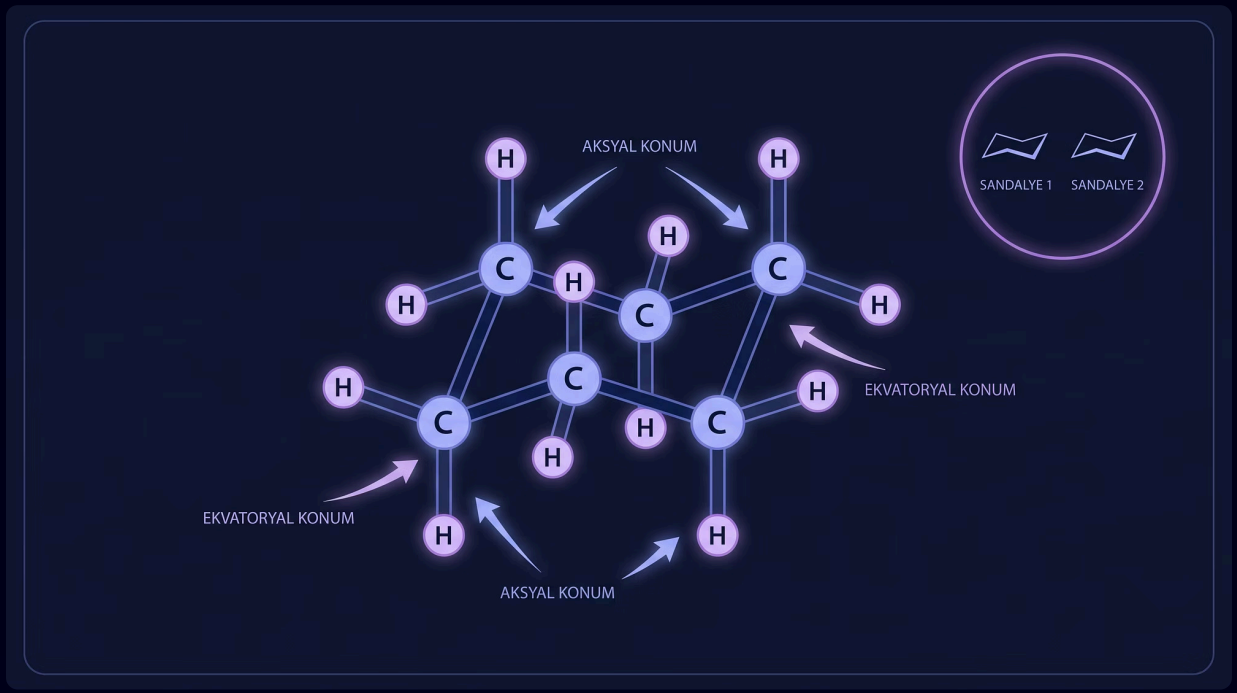
Yanma Isısının Cevabı

Oysa yanma ısısı ölçümleri bunun tersini gösterdi: Sikloheksan neredeyse **hiç gerilim taşımıyordu**.

ⓘ 💡 Peki karbon atomları, 120 derecelik açıya zorlanmaktan nasıl kurtuldu?



Adolf von Baeyer

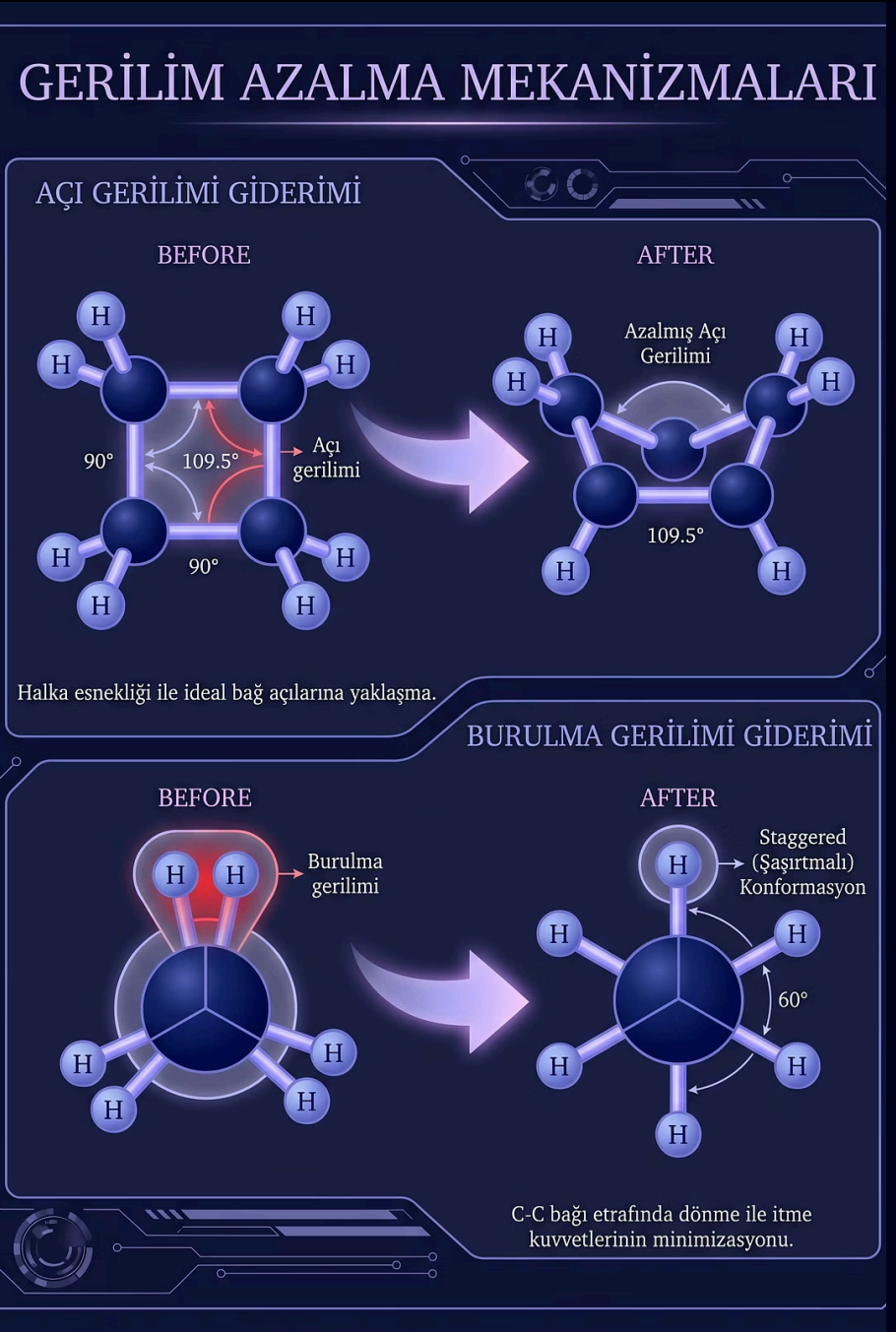


Sandalye Konformasyonu: Üç Boyuta Kaçış

Hermann Sachse (1890) ve Ernst Mohr (1918), sikloheksanın düzlemsel olmadığını ortaya koydu.

- Karbon atomları, 109,5 derecelik doğal açılarını korumak için üç boyutlu uzayda kıvrılır
- Karşılıklı iki karbon biri yukarı, diğeri aşağı çıkacak şekilde konumlanır
- Ortaya çıkan şekil, bir şezlongu andırır: **Sandalye Konformasyonu**

Bu form, karbonun kodlanan doğası gereği ulaştığı en düşük enerjili, en kararlı halidir.



İki Gerilim Kaynağı Birden Sıfırlanır

Sandalye konformasyonu, aynı anda iki temel sorunu ortadan kaldıracak şekilde tasarlanmıştır.

Açı Gerilimi

Bağ açıları 111,4 dereceye iner; bu, ideal 109,5 dereceye son derece yakındır. Sapma minimuma indirilmiştir.

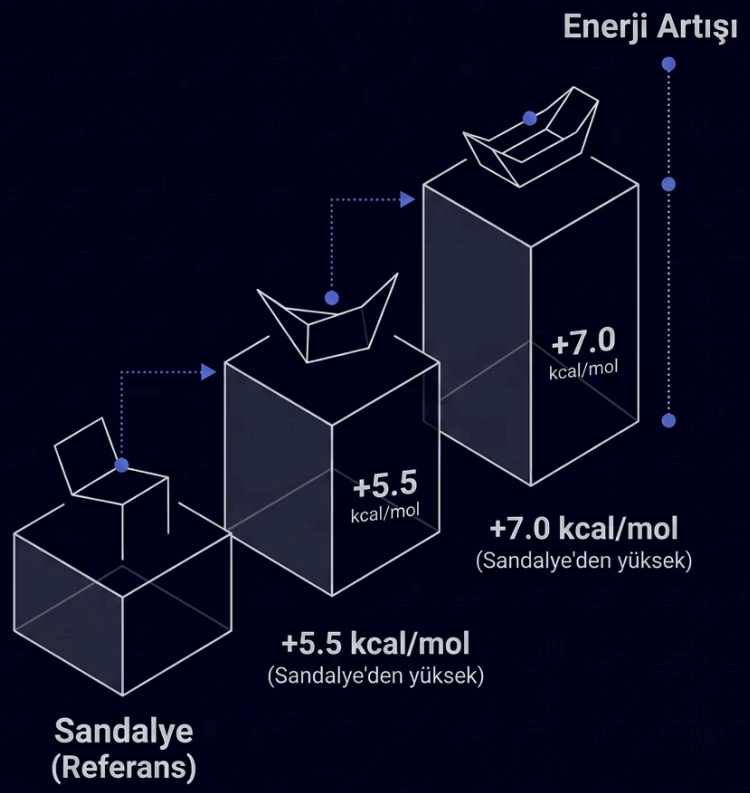
Burulma Gerilimi

Komşu karbonlardaki tüm atomlar "şaşırtmalı" (staggered) konuma gelir; hiçbir atom diğerinin tam önünde durmaz.

Sonuç

Sikloheksan halkası, düz zincirli alkanlarla aynı kararlılık değerine ulaşır. Halka kapanırken beklenen zorlanma bu geometri sayesinde sıfırlanmıştır.

Kayık ve Bükülmüş Kayık: Enerjik Bedel



Sandalye dışındaki her form, moleküle ekstra bir enerji yükü bindirir.

Kayık (Boat)

İki uçtaki "bayrak direği" hidrojenleri 1,83 Angstrom'a kadar yaklaşır; Van der Waals yarıçapları ihlal edilir; Sandalye'den yaklaşık **7,0 kcal/mol** daha yüksek enerjilidir.

Bükülmüş Kayık (Twist-Boat)

Bayrak direği gerginliği kısmen azalır; Kayık'tan yaklaşık **1,5 kcal/mol** daha düşük enerjilidir, ama Sandalye'nin kararlılığına asla ulaşamaz.

Oda sıcaklığında moleküllerin %99,9'dan fazlası Sandalye formunda bulunur. Bu oran, fizik yasaları ile belirlenmiş kesin bir sınırdır.

Aksiyel ve Ekvatoryal Bağlar: Uzaydaki İki Ayrı Sınıf

Sandalye konformasyonundaki 12 hidrojen atomu, uzayda iki farklı sınıfa ayrılacak şekilde yerleştirilmiştir.

Aksiyel Bağlar

Halkanın simetri eksenine paralel, dikine uzanır; altı adet, yukarı-aşağı dönüşümlü olarak dizilmiştir.

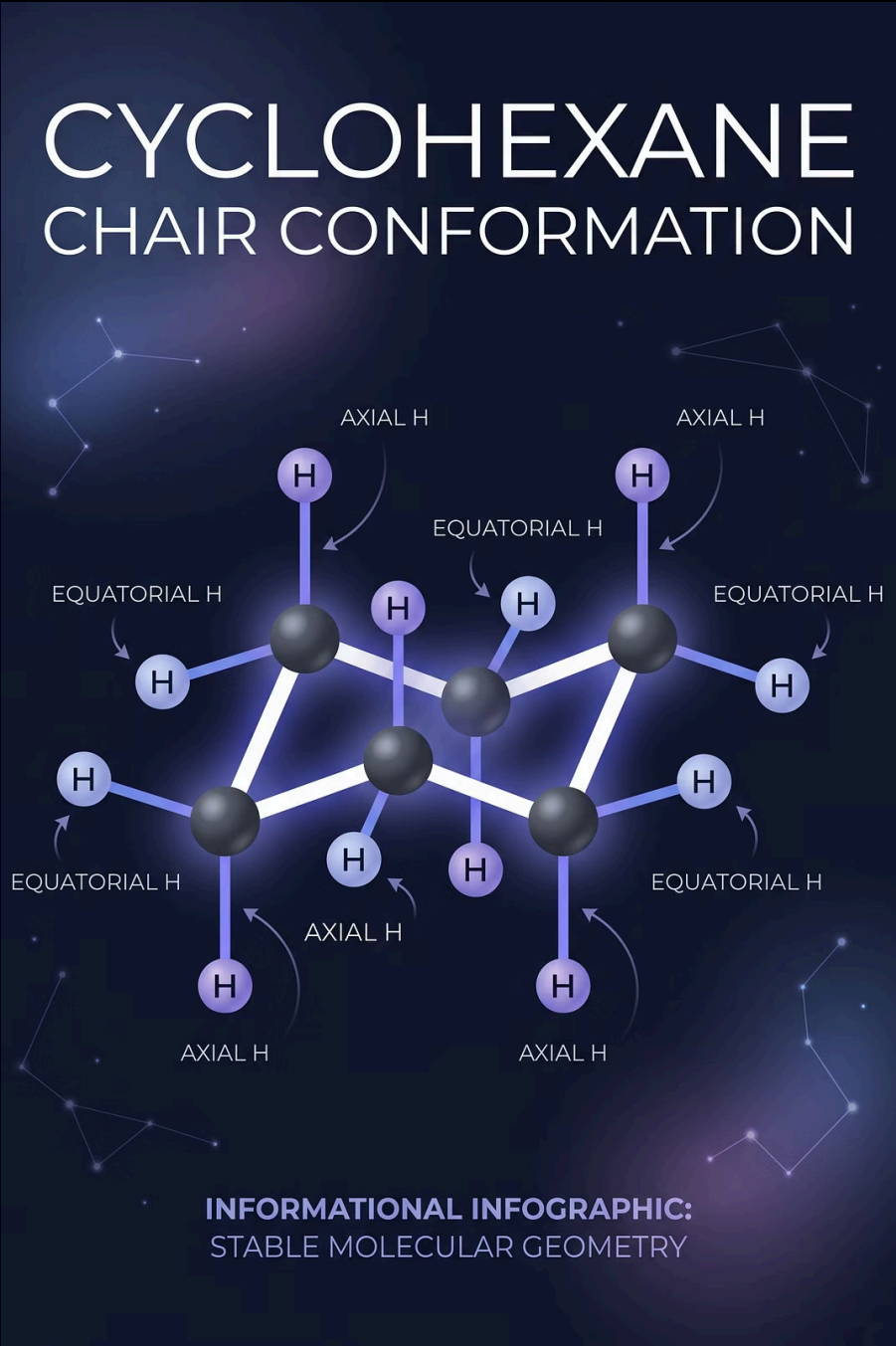
Ekvatoryal Bağlar

Halkanın ekvator düzlemine yakın, dışa doğru radyal uzanır; altı adet, halka etrafına yayılmış biçimde konumlanır.

Her Karbonda İkisi Birden

Her karbon atomu mutlaka bir aksiyel ve bir ekvatoryal bağ taşır. İki sınıf birbirini tamamlar.

ⓘ 💡 Bu iki konumun farkı neden bu kadar önemlidir?



1,3-Diaksiyel Etkileşim: "Hacim İhlali"

Bir grup aksiyel konuma geldiğinde, aynı yüzdeki 3. ve 5. karbonlardaki aksiyel hidrojenlerle tehlikeli biçimde yakınlaşır.

- Elektron bulutları birbirine girmeye zorlanır
- Pauli Dışlama İlkesi gereği bu durum şiddetli bir itme kuvveti doğurur: **Sterik Engel (Steric Hindrance)**
- Ekvatoryal konum ise halkanın dışına açılan ferah bir alandır; 1,3-diaksiyel etkileşimler ortadan kalkar

Bunu kalabalık bir otobüste yer kapamaya çalışan yolculara benzetebiliriz: Aksiyel koltuk sıkışık, ekvatoryal koltuk ise ferahtır.

A-Değerleri: Hacim Büyüdükçe Ekvatoryal Zorunluluk Artar

Bir grubun aksiyel konumdan ekvatoryal konuma geçişindeki enerji farkına **A-Değeri** denir.

0

Hidrojen (-H)

İki konum arasında fark yoktur.

1,74

Metil ($-CH_3$)

kcal/mol — ekvatoryal ~%95 tercih edilir.

2,15

İzopropil

kcal/mol — dallanma arttıkça tercih güçlenir.

>4,5

t-Butil

kcal/mol — halkayı "kilitler".

⚠ **t-Butil grubu** o kadar hacimlidir ki, halkanın konformasyon değiştirmesini (halka çevrilmesini) fiilen durdurur.

Bu özellik, ilaç tasarımında molekülleri sabitlemek için kullanılan temel bir prensiptir. Hacim büyüdükçe ekvatoryal konumda kalma zorunluluğu mutlak bir hal alır.

Halka Çevrilmesi: Saniyede 100.000 Kez

Sikloheksan halkası statik bir yapı değildir; oda sıcaklığında saniyede yaklaşık 100.000 kez şekil değiştirir.

01

Ara Basamaklar

Bir Sandalye formundan diğerine geçilirken yüksek enerjili ara basamaklar (Yarım Sandalye, Kayık) tırmanılır.

02

Konum Değişimi

Çevrilme tamamlandığında tüm **aksiyel** bağlar **ekvatoryal**, tüm **ekvatoryal** bağlar **aksiyel** konuma geçer.

03

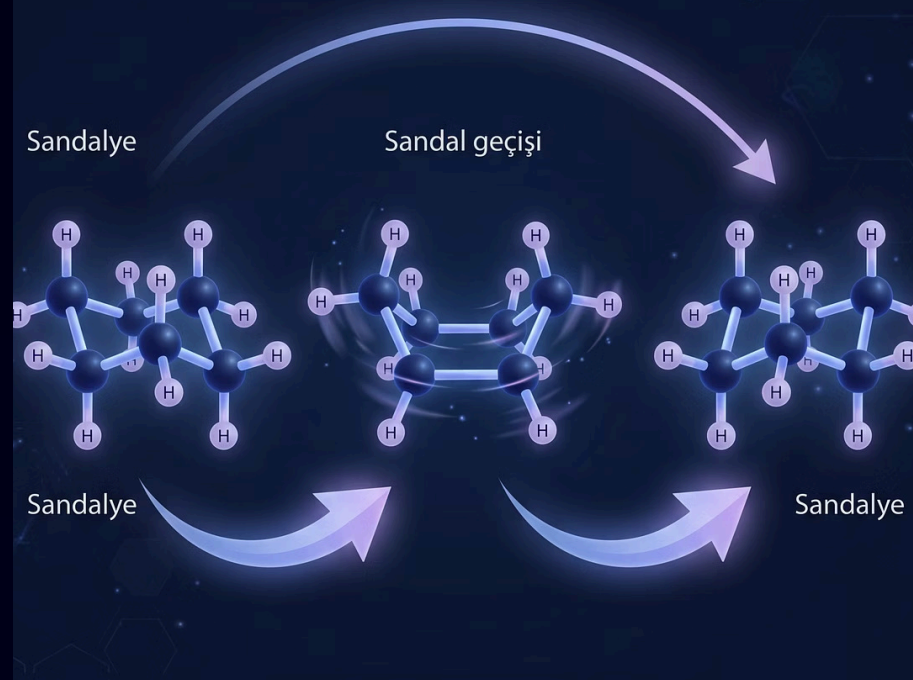
Bağlar Kopmaz

Kimyasal bağlar kopmaz; yalnızca uzaydaki yönelimler değişir.

04

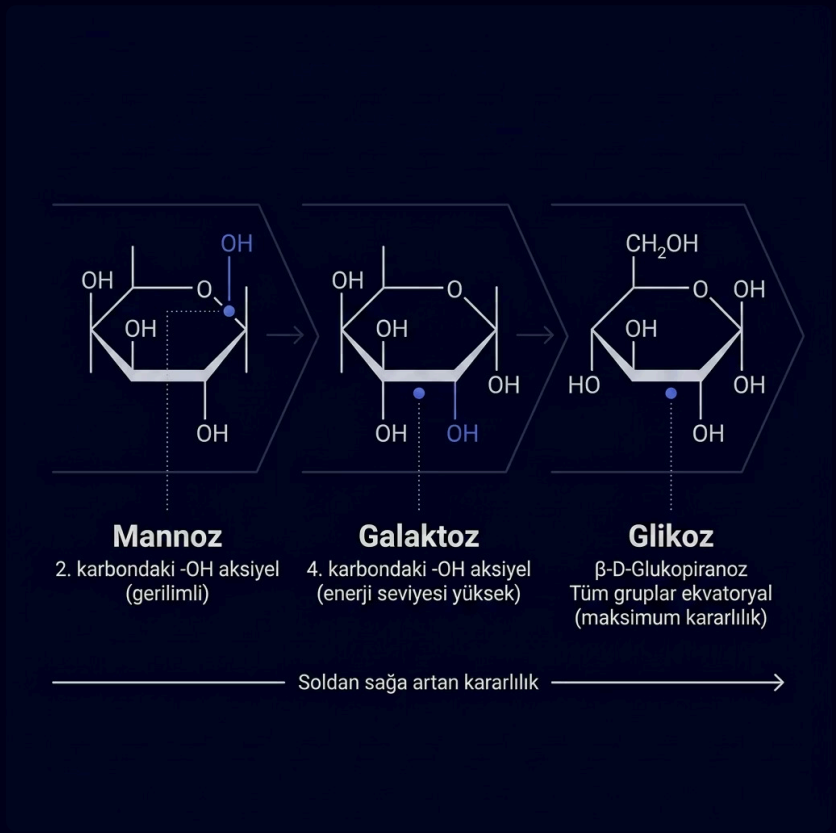
Donma Noktası: -100°C

Yaklaşık -100°C'de termal enerji 10,8 kcal/mol'lük bariyeri aşamaz; hareket "donar". NMR ölçümleri bu donma anında aksiyel ve ekvatoryal hidrojenlerin ayrı sinyaller verdiğini kanıtlar.



Glikoz: Tüm Gruplar Ekvatoryal

Neden canlılık, enerji kaynağı olarak onlarca farklı şeker arasından spesifik olarak glikozu kullanır?



Mannoz

2. karbondaki -OH grubu aksiyeldir; gerilim taşır.

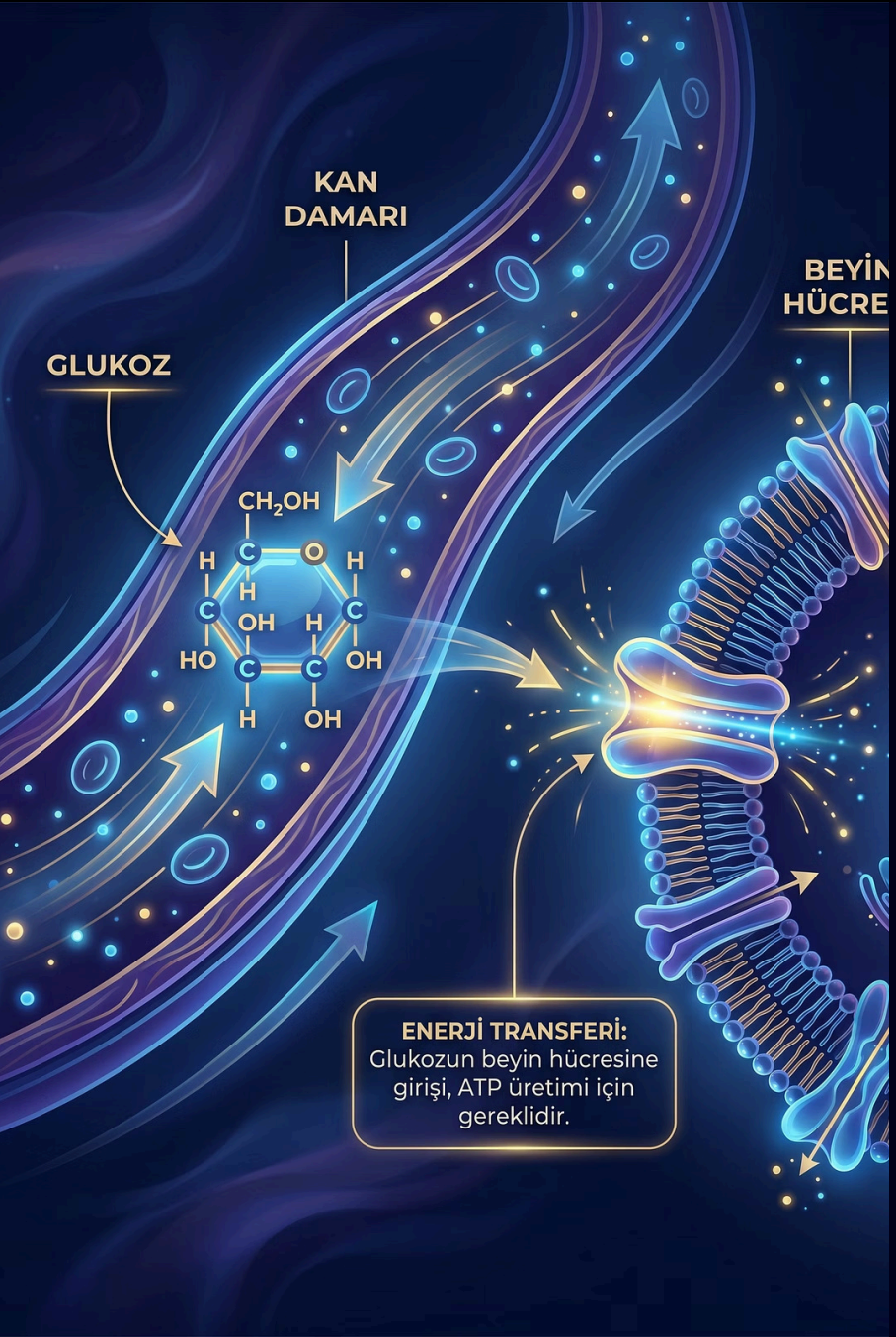
Galaktoz

4. karbondaki -OH grubu aksiyeldir; enerji seviyesi glikozdan yüksektir.

Glikoz (β-D-Glukopiranoz)

Tüm büyük gruplar (-OH ve -CH_2OH) ekvatoryaldedir. Sterik engel minimuma indirilmiştir.

Glikoz, tüm aldoheksozlar içinde termodinamik olarak maksimum kararlılığa ulaşan yegane moleküldür.



Glikozun Kararlılığının Biyolojik Sonuçları

Glikozun bu eşsiz geometrisi, işlevini doğrudan belirler.

Güvenli Depolama

Hücre içinde kendiliğinden bozunması ve proteinlerle rastgele birleşmesi (zararlı glikozilasyon) engellenir; yakıt güvenle depolanır.

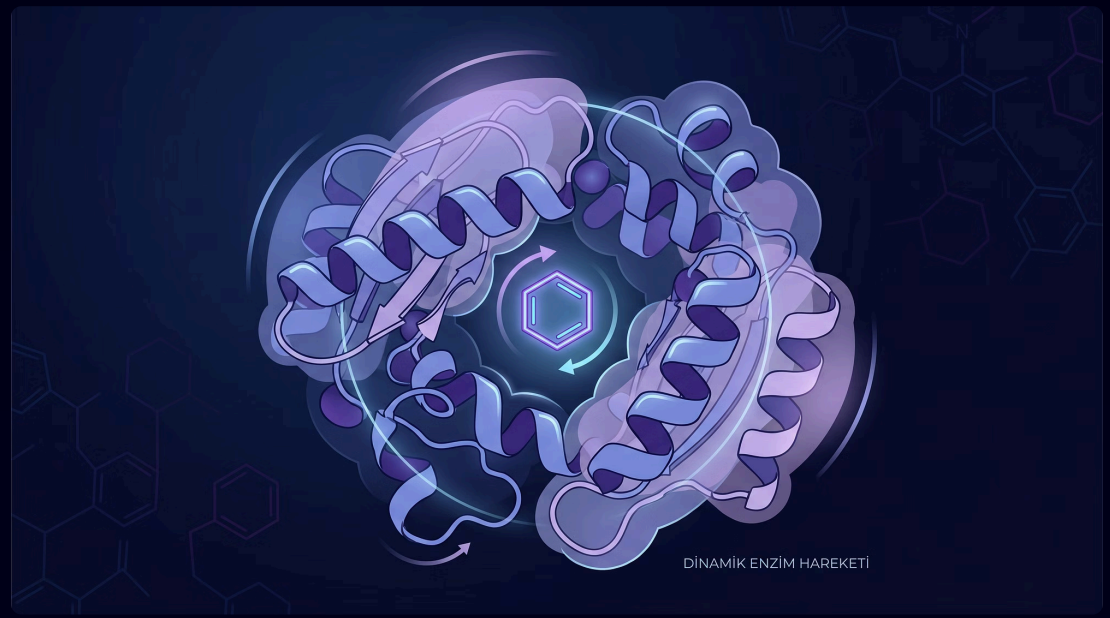
Enzim Tanıması

Ekvatoryal gruplar dışa doğru uzandığı için enzimler tarafından kolayca tanınır ve işlenir.

Evrensel Yakıt

Bakteriden insana tüm canlılar glikozu evrensel yakıt olarak kullanır; insan beyninin enerji ihtiyacının yaklaşık %20-25'i tek başına glikozdan karşılanır.

Karbon, hidrojen ve oksijen atomları aynıdır; uzaydaki dizilişleri ise glikozu yaşamın vazgeçilmez yakıtı, diğer izomerleri ise daha az tercih edilir kılar.



Enzimlerin "Nefes Alışı": Dinamik Esneklik

Enzimler, işlev görebilmek için sürekli hareket etmek, adeta "nefes almak" zorundadır.

- Proteinlerin iç kısmına gömülü Tirozin ve Fenilalanin gibi aromatik halkalar, kendi eksenleri etrafında 180 derece dönebilir
- Bu dönme, proteinin içinde küçük boşlukların açılıp kapanmasıyla ("nefes alma" hareketi) mümkündür
- **İndüklenmiş Uyum (Induced Fit)** modeline göre enzim, substrat yaklaştığında şekil değiştirerek onu sarar; aktif bölgedeki halkaların bu sırada doğru pozisyonu alması hayati önem taşır

⚠ Eğer bu halkalar dönmeseydi, enzimler kilitlenir ve biyokimyasal süreçler işleyemezdi.

Entropi de Bir "Ayar Düğmesi": Kang ve Ekibi (2021)

Kang ve ekibinin 2021 yılında *JACS Au* dergisinde yayınlanan çalışması, reaksiyon hızının yalnızca enerji bariyerine bağlı olmadığını gösterdi.

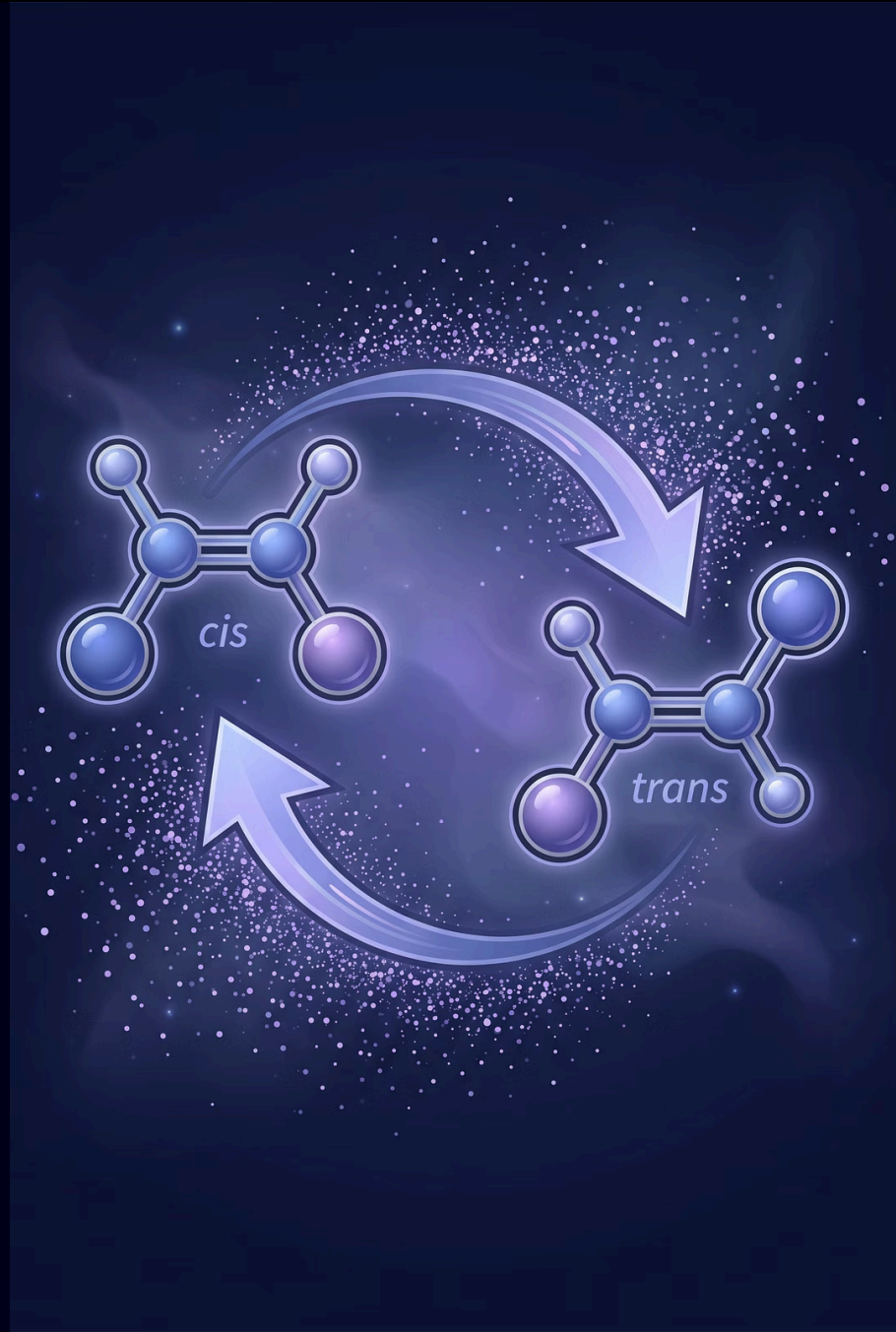
Trans İzomer

Sandalye ve Bükülmüş Kayık arasında sürekli ve şiddetli bir geçiş yaşar; reaksiyon için belirli bir pozisyona "durulması" büyük bir Entropi (moleküler özgürlük) kaybı gerektirir ve reaksiyon **yavaşlar**.

Cis İzomer

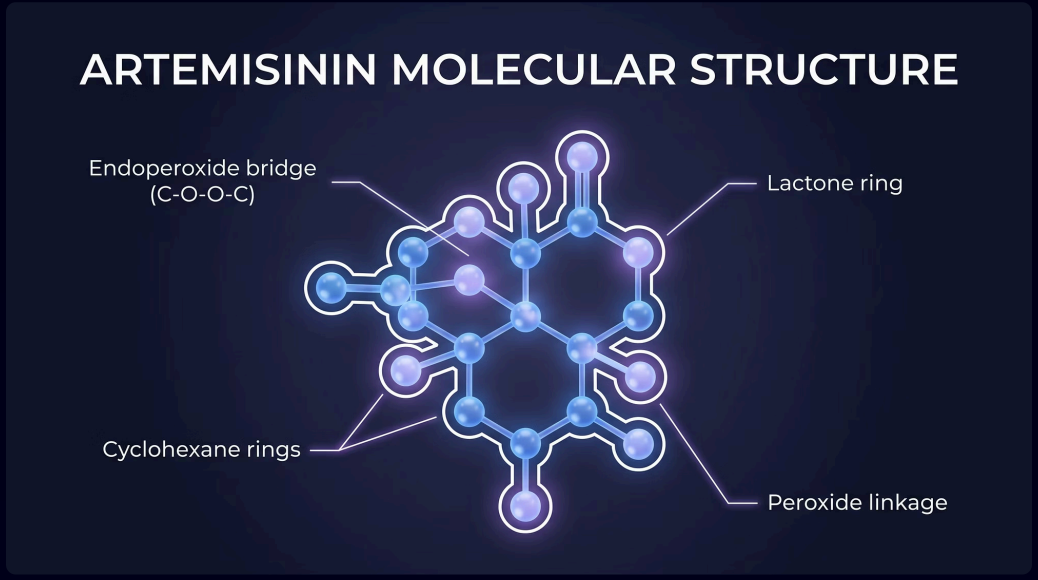
Hareketi daha kısıtlıdır, reaksiyona uygun konuma zaten yakındır; özgürlüğünden çok fazla taviz vermeksizin **hızla tepkime verir**.

Halka çevrilmesi, molekülün kimyasal davranışını kontrol eden hassas bir ayar düğmesi gibi işlev görür. Moleküllerin hareket özgürlükleri (entropileri) bile belirli bir amaca hizmet edecek şekilde ayarlanmıştır.



Teknolojideki Yansımalar: İlaç Tasarımı ve Moleküler Makineler

İnsan aklı, bu nizamı keşfettikçe onu kendi faydasına yönlendirmeye başlamıştır.



İlaç Tasarımında İskelet

Sikloheksan, ilaç gruplarını aksiyel/ekvatoryal konumlara hassasça yerleştirmek için kullanılır; Artemisinin türevleri ve bazı kanser ilaçlarında halkanın konformasyonu etkinliği doğrudan belirler.

Moleküler Makineler (2016 Nobel Kimya Ödülü)

Halka çevrilmesi bir "anahtar" olarak kullanılır; ışık, pH veya sıcaklık uyaranıyla bir konformasyondan diğerine geçiş mekanik bir işe dönüştürülür.

İnsan, maddeye yeni bir özellik eklemez; var olan yasaları keşfeder ve yönlendirir.

Özet: Mikro Kozmostaki Geometrik Nizam

Atomların davranışları, tesadüfi bir savrulma değil; fizik yasaları ve hassas bir tasarım ile çizilmiş kesin sınırlardır.

Açı ve Burulma Gerilimi Sıfırlanır

Sikloheksan, düzlemden kaçarak Sandalye konformasyonuyla **açı ve burulma gerilimini birlikte sıfırlar**.

Ekvatoryal Yönelim Zorunluluğu

Büyük gruplar 1,3-diaksiyel etkileşimden kaçınmak için **ekvatoryal konuma yönlendirilir**; A-Değerleri bu zorunluluğu ölçer.

Glikoz: Yaşamın Evrensel Yakıtı

Glikoz, tüm büyük gruplarını ekvatoryal konuma yerleştiren yegane aldoheksoz olarak **yaşamın evrensel yakıtı** işlevi üstlenir.

Entropi: Hassas Ayar Düğmesi

Halka çevrilmesi enzimlerin "nefes almasını" sağlar; Entropi ise (Kang ve ekibi, 2021) moleküllerin kimyasal davranışını kontrol eden ayrı bir "ayar düğmesi" olarak tasarlanmıştır.

> Şuursuz karbon atomlarının bu mükemmel geometrik düzeni kendi başlarına oluşturması imkansızdır. Maddenin içine kodlanan bu hassas denge, İlim, İrade ve Kudret sahibi bir Yaratıcı'nın sanatına işaret eder.